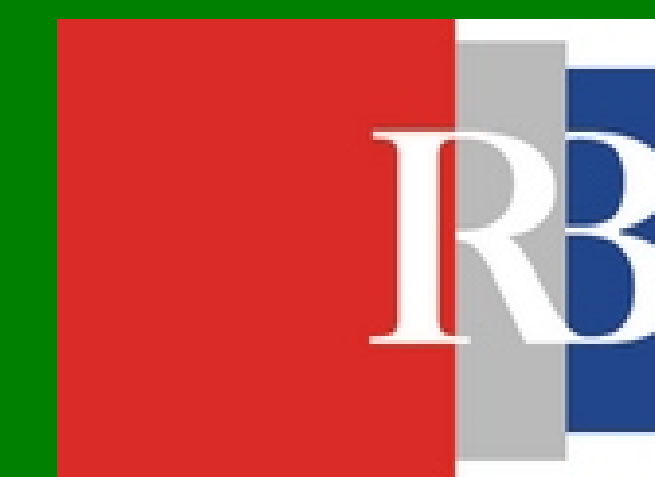


OKOLIŠ

Zagađenje hrvatske obale Jadrana organokositrenim spojevima

Martina Furdek

Laboratorij za anorgansku geokemiju okoliša, Zavod za istraživanje mora i okoliša



Organokositreni spojevi (OTC)



R – alkilna ili arilna grupa (metili, butili, fenili, oktili)
X – anionska grupa (u morskoj vodi hidroksidi i kloridi)

Primjena

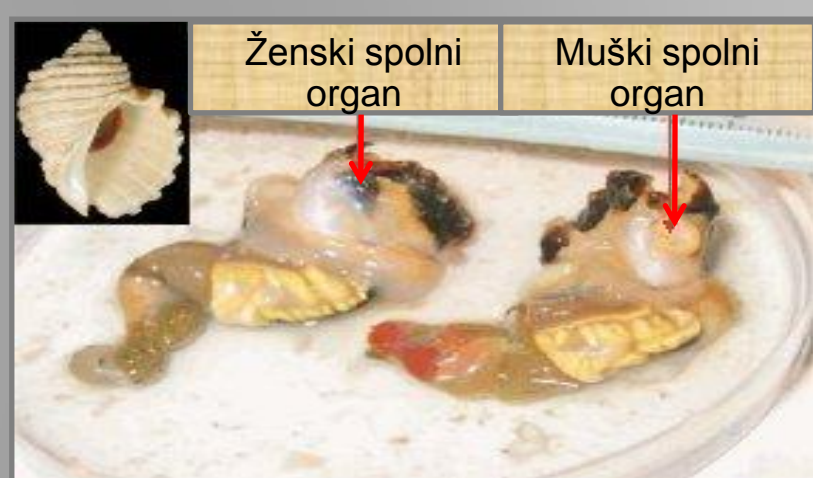
- monosupstituirani (metili, butili): u obradi stakla
- disupstituirani (metili, butili, oktili): kao stabilizatori polivinil klirida (PVC-a)
- trisupstituitani (butili, fenili): - aktivna biocidna sredstva u protuobraštajnim bojama
 - fungicidi, insekticidi, bakteriocidi, algicidi u agronomiji i zaštiti materijala (drva, kamena, kože, papira)

Toksičnost

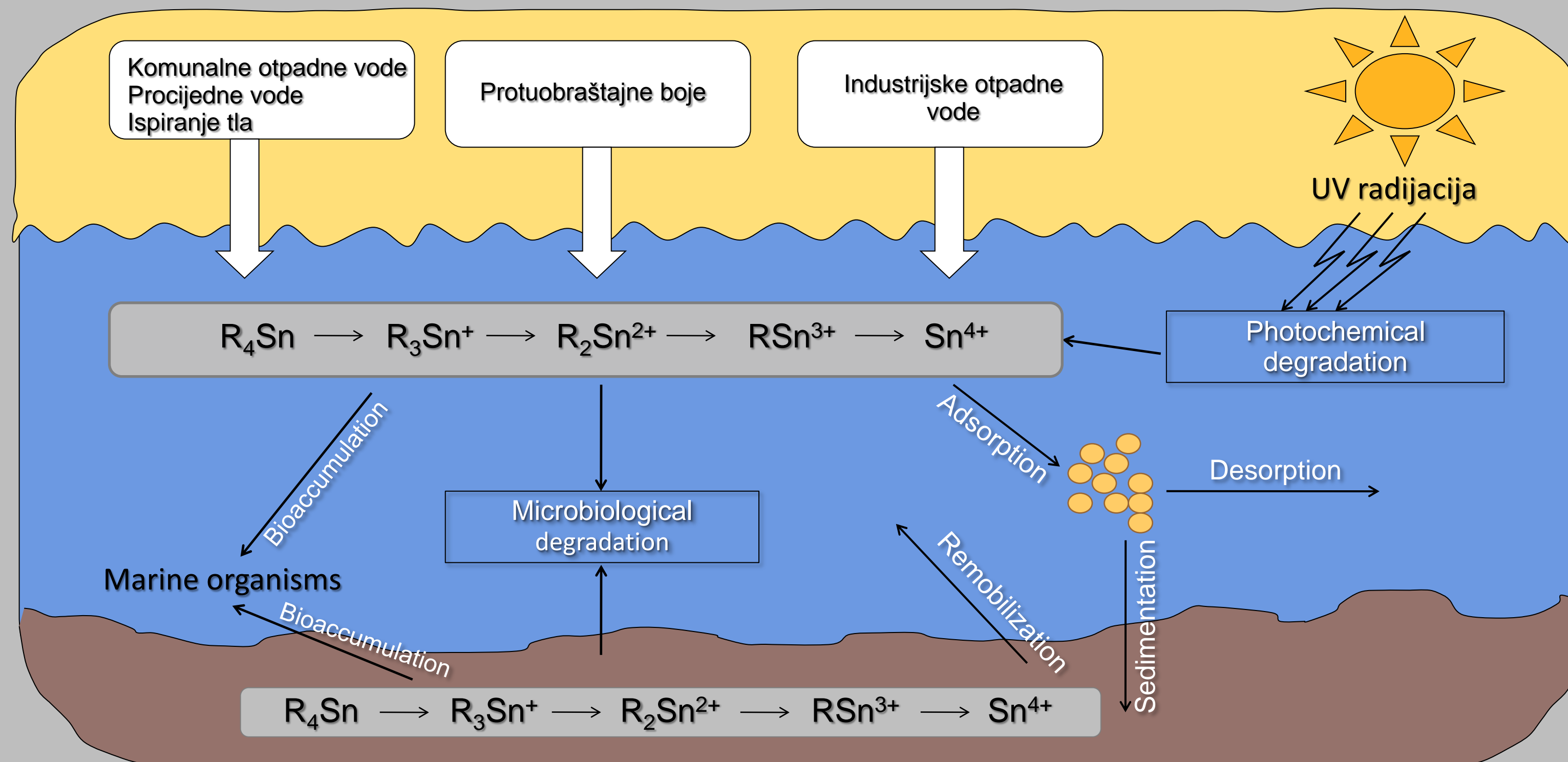
- najtoksičniji su trisubstituirani spojevi unutar pojedine grupe organokositrenih spojeva (R_3SnX ; R = metili → najtoksičniji za insekte, R = etili → najtoksičniji za sisavce, R = butili i fenili → toksični za ribe, mekušce (školjkaše i gastropode), alge)

TBT (tributil kositar)

- najtoksičnijim među svim organokositrenim spojevima, a također se smatra jednim od najtoksičnijih zagađivala ikad namjerno unošenih u more
- primjenjuje se kao biocid u protuobraštajnim bojama (od 1970-tih godina) čime se direktno unosi u morski okoliš
- među mnogim neželjenim učincima na ne ciljane morske organizme, za najštetniju posljedicu ima pojavu **imposeksa** kod oko 200 vrsta gastropoda kod izrazito niskih koncentracija od 1-2 ngL⁻¹ (imposeks → razvoj muških spolnih karakteristika na ženskim jedinkama gastropoda)



Slika 2. Primjer imposexa na Hexaplex trunculus (volak)



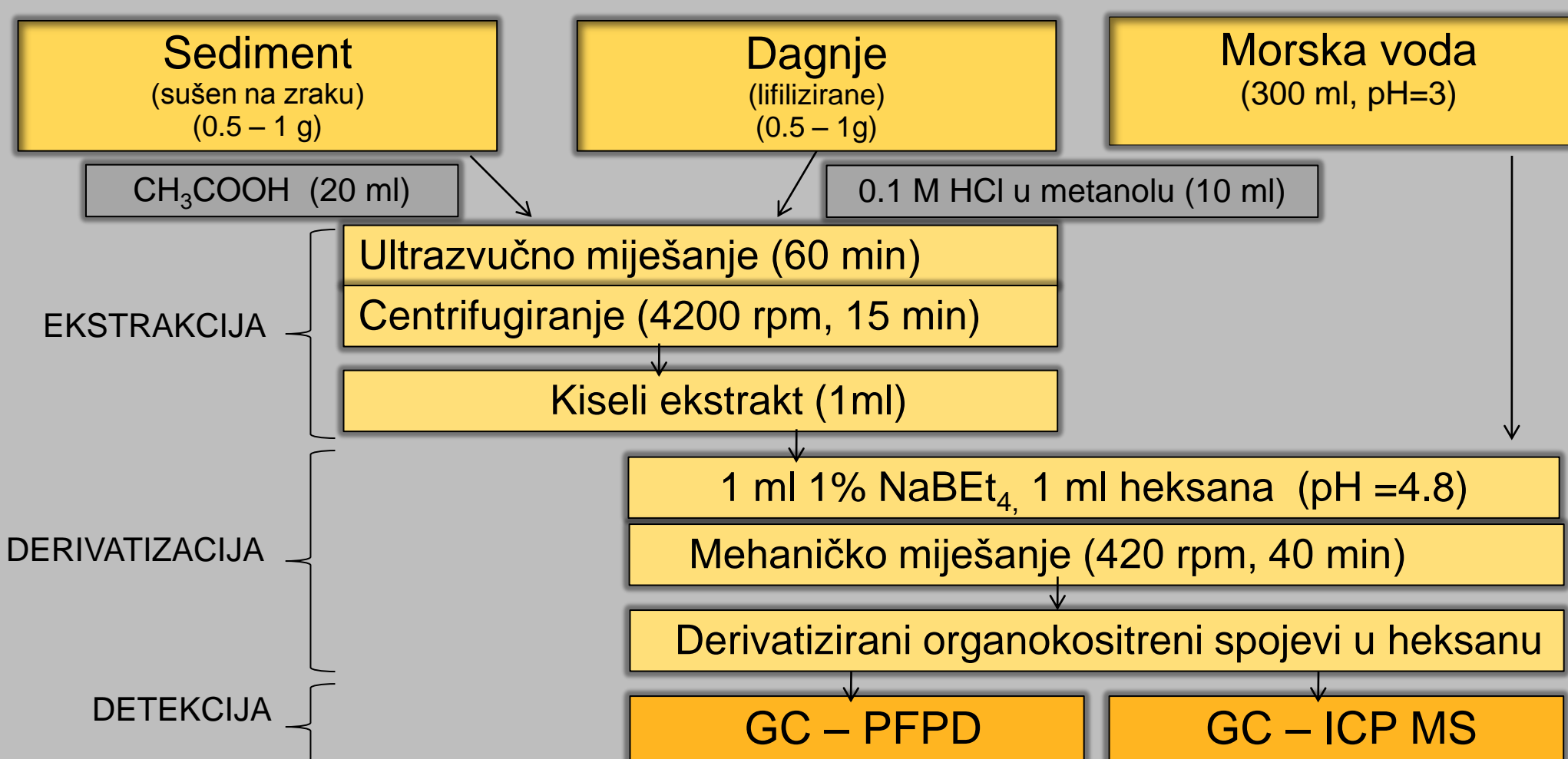
Slika 1. Kruženje organokositrenih spojeva u morskom okolišu

Regulativa

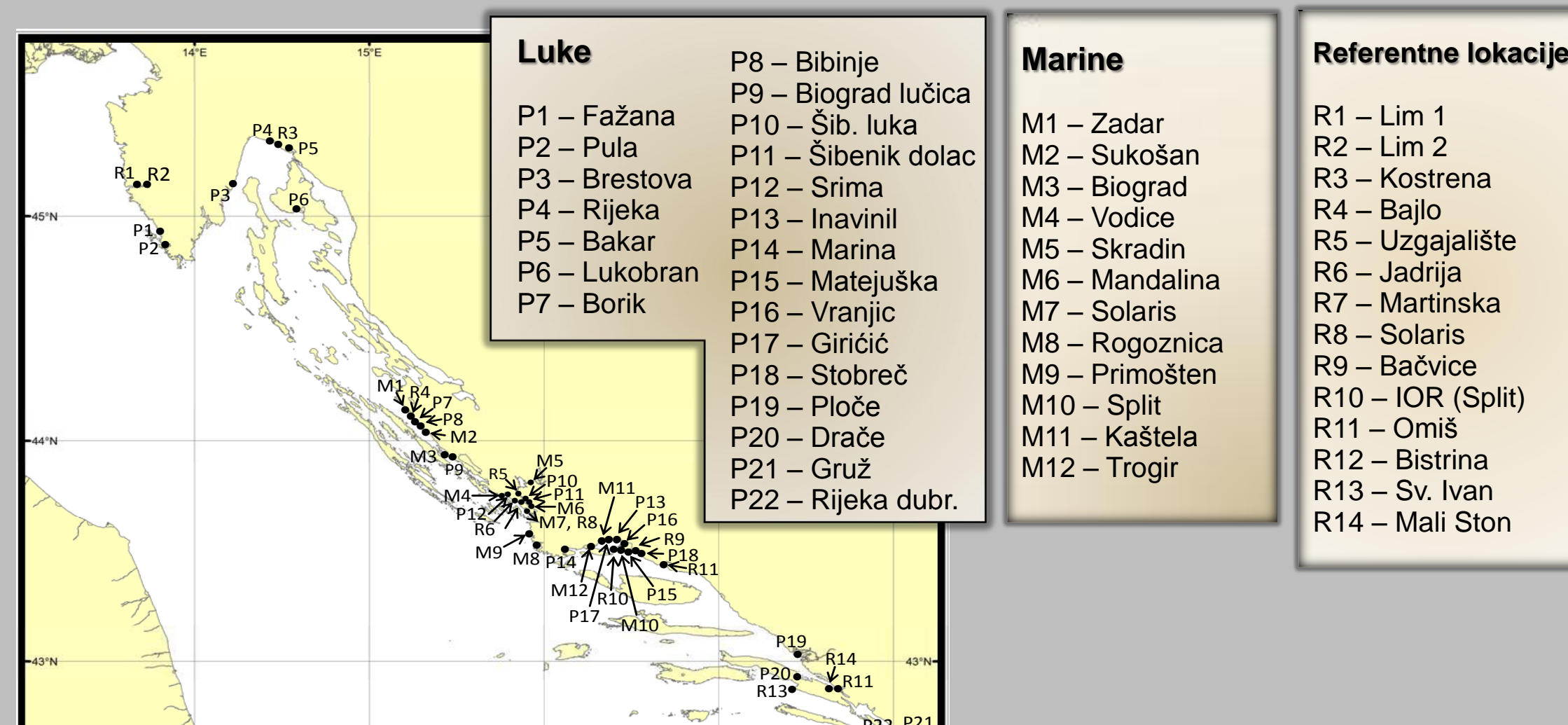
- Zbog spomenute toksičnosti, zabrana upotrebe TBT-a kao biocidnog sredstva u protuobraštajnim započela je 1982. godine u Francuskoj.
- International Maritime Organization (IMO) je 2001. godine donijela AFS konvenciju (Convention on the Control of harmful Antifouling System on Ships) kojom je od siječnja 2003. godine zabranjena upotreba protuobraštajnih boja na bazi TBT-a u većini europskih zemalja.
- U Hrvatskoj je njegova upotreba zabranjena od siječnja 2008. godine te je zakonom propisana maksimalna dozvoljena koncentracija u vodama od 1,5 ngL⁻¹ (NN137/2008).

Cilj rada

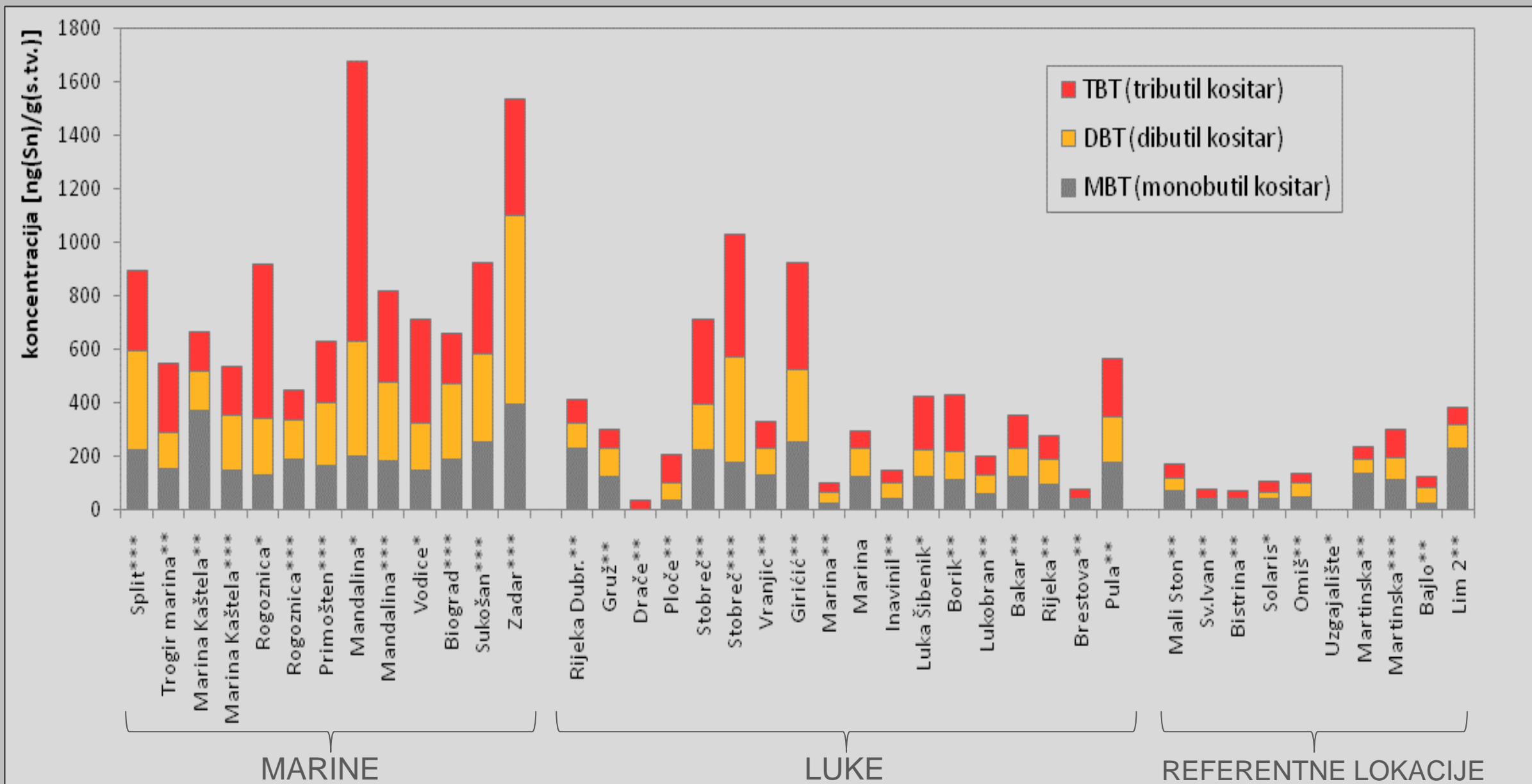
- razvoj analitičke metode za određivanje organokositrenih spojeva u morskim uzorcima (dagnjama, sedimentu i morskoj vodi)
- utvrđivanje stupnja zagađenja jadranske obale organokositrenim spojevima
- mjesta uzorkovanja: marine, luke i referentne lokacije (različiti stupanj intenziteta morskog prometa)



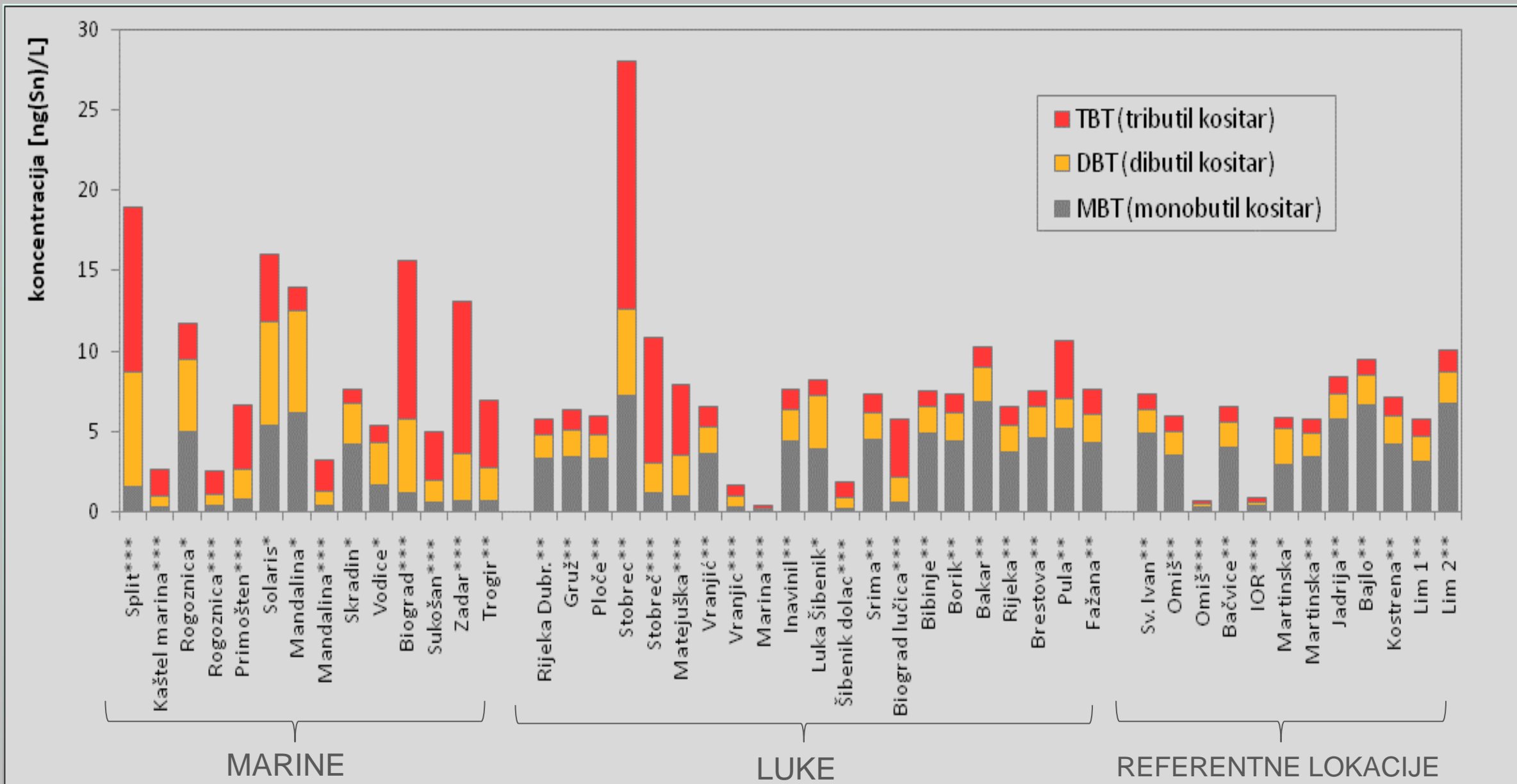
Slika 3. Analitička metoda određivanja organokositrenih spojeva u prirodnim uzorcima



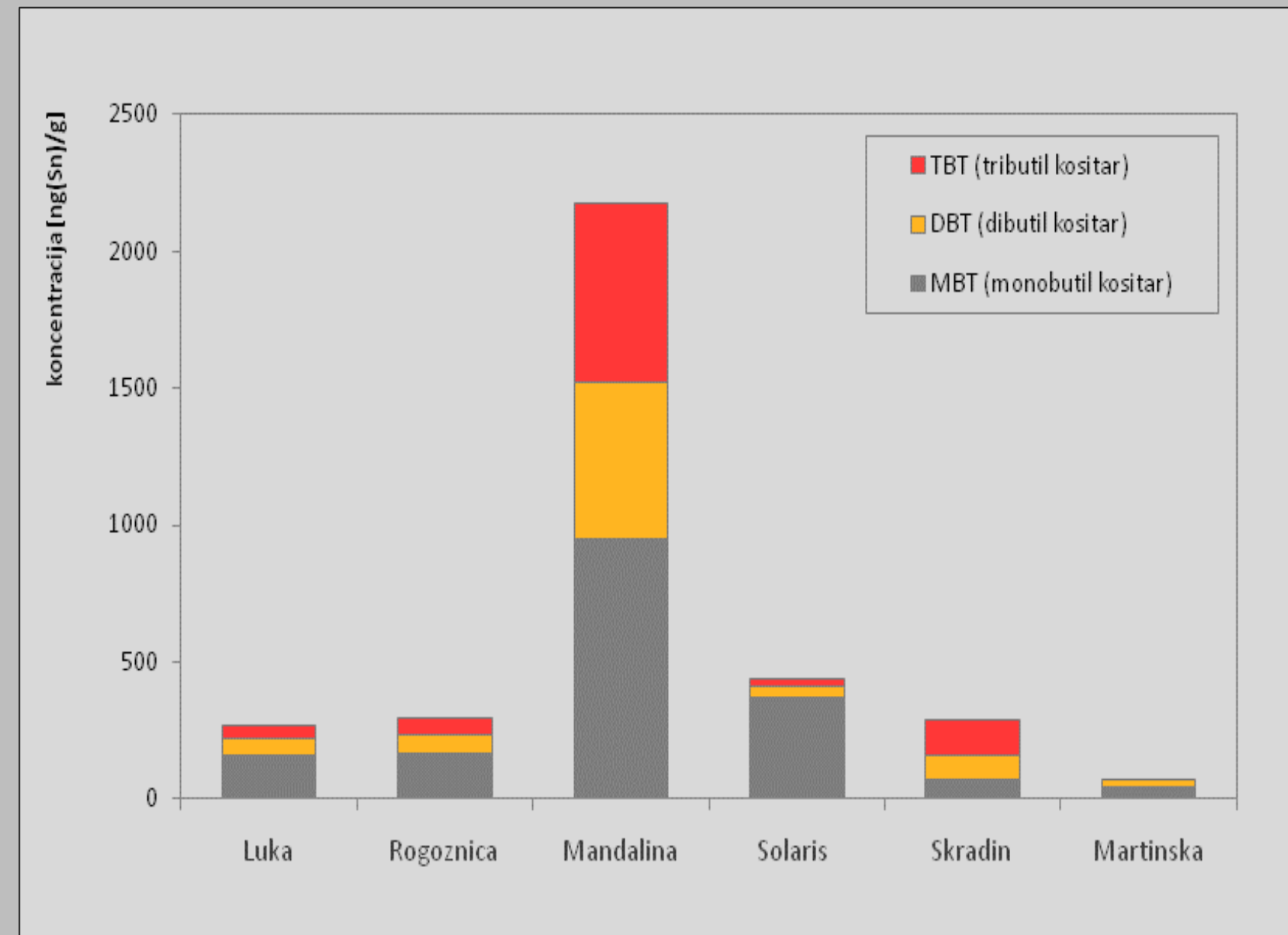
Slika 4. Lokacije uzorkovanja duž hrvatske obale Jadranskog mora



Slika 5. Koncentracija butilkositrenih spojeva u dagnjama *Mytilus galloprovincialis* (* rujun 2009.; ** ožujak 2010.; *** rujun 2010.)



Slika 6. Koncentracija butilkositrenih spojeva u morskoj vodi (* rujun 2009.; ** ožujak 2010.; *** rujun 2010.)



Slika 7. Koncentracija butilkositrenih spojeva u površinskom sedimentu iz marina (rujan 2009.)

- OTC su pronađeni u svim uzorcima dagnji (osim na lokaciji Uzgajalište (R5)), pri čemu 98% čine butilkositreni spojevi (BuT), 2% fenilkositreni (PhT), dok oktilkositreni spojevi (OcT) nisu pronađeni
- srednja koncentracija BuT izmjerena u uzorcima dagnji iz marina iznosi 842 ± 371 ng (Sn)/g i 2 puta je veća od srednje koncentracije BuT iz luka, odnosno 5 puta veća od one koja se odnosi na referentne lokacije → zagađenje organokositrenim spojevima povezano je s intenzitetom morskog prometa
- koncentracija TBT-a u dagnjama sa 61% lokacija prelazi toksikološku granicu (Ecotoxicological Assessment Criteria = 71,1 ng(Sn)/g) što za posljedicu ima moguće štetne toksikološke efekte na određene biološke vrste sa tih područja

- OTC su također pronađeni u svim uzorcima morske vode, pri čemu 96% čine BuT spojevi, a preostalih 4% PhT spojevi
- najviše koncentracije BuT, kao i TBT-a, uglavnom su nađene u marinama, dok su nešto niže one u lukama i na ref. lokacijama
- razlike u zagađenosti između pojedinih grupa lokacija uzorkovanja nije jasno izražena kao u slučaju dagnji iz čega proizlazi da je koncentracija BuT u morskoj vodi bolji pokazatelj trenutnog zagađenja na određenoj lokaciji, dok je koncentracija u dagnjama bolji pokazatelj prosječnog zagađenja koje se odnosi na duži vremenski period
- koncentracija TBT-a u 94% uzoraka viša je od maksimalne dozvoljene koncentracije propisane našim regulativama

- OTC pronađeni su i u svim uzorcima površinskog sedimenta iz marina → konc. TBT-a u sedimentu sa 3 lokacije prelaze toksikološku granicu koja iznosi 61,5 ng(Sn)/g
- resuspendacijom istaloženog sedimenta dolazi do desorpcije OTC-a i njihovog vraćanja u vodeni stupac → postavlja se pitanje do kada će TBT biti prisutan u morskom okolišu nakon prestanka njegove uporabe u protuobraštajnim bojama

- rezultati pokazuju kako se protuobraštajne boje na bazi TBT-a i dalje koriste u Hrvatskoj unatoč zabrani njihove uporabe u siječnju 2008. godine.

Mentor rada: dr.sc. Nevenka Mikac (istraživanje realizirano u okviru hrvatsko – slovenskog bilateralnog projekta)

Rad poslan u časopis *Marine Pollution Bulletin*: Furdek, M., Vahcic, M., Scancar, J., Milacic, R., Mikac, N., Organotin compounds in seawater and mussels *Mytilus galloprovincialis* along the Croatian Adriatic coast